

Fluorinated copolymers and their use in the hydrophobic and oleophobic treatment of substrates.

Publication number: EP0195714

Publication date: 1986-09-24

Inventor: DESSAINT ANDRE; LINA MARIE-JOSE LES JONQUIERES

Applicant: ATOCHEM (FR)

Classification:






- International: C09K3/18; C04B41/48; C08F20/00; C08F20/22; C08F20/26; C08F220/24; C08F220/28; C09K3/00; C09K3/18; C04B41/45; C08F20/00; C08F220/00; C09K3/00; (IPC1-7): C08F220/24; C08F220/28

- European: C04B41/48M2; C08F220/24; C08F220/28

Application number: EP19860400531 19860312

Priority number(s): FR19850004102 19850320

Also published as:

 JP61236806 (A)
 FR2579211 (A1)
 FI861157 (A)
 ES8705477 (A)
 EP0195714 (B1)

more >>

Cited documents:

 US3654244
 DE2358647
 US4127711
 GB1123829
 FR2277840

[Report a data error here](#)

Abstract of EP0195714

1. Claims for the contracting States BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, LU, NL, SE Fluoro copolymers, characterized in that they comprise, by weight : (a) 30 to 70% of one or more polyfluoro monomers of general formula : see diagramm : EP0195714,P13,F3 in which R**f denotes a straight- or branched-chain perfluoro radical containing 2 to 20 carbon atoms, Q denotes an oxygen or sulphur atom, B denotes a divalent chain sequence linked to Q via a carbon and capable of containing one or more oxygen, sulphur and/or nitrogen atoms, one of the symbols R denotes a hydrogen atom and the other a hydrogen atom or an alkyl radical containing 1 to 4 carbon atoms ; (b) 10 to 50% of one or more monomers of general formula : see diagramm : EP0195714,P13,F4 in which R**1 denotes a hydrogen atom or a methyl radical, R**2 denotes an alkyl radical containing 1 to 4 carbon atoms, n is equal to 2 or 3 ; and optionally (c) up to 40% of any one or more monomers other than those of formulae (I) and (II). 1. Claims for the Contracting state AT Process for the preparation of fluorinated products, characterized in that there are copolymerized, by weight : (a) 30 to 70% of one or more polyfluoro monomers of general formula : see diagramm : EP0195714,P14,F2 in which Rf denotes a straight- or branched-chain perfluoro radical containing 2 to 20 carbon atoms, Q denotes an oxygen or sulphur atom, B denotes a divalent chain sequence linked to Q via a carbon and capable of containing one or more oxygen, sulphur and/or nitrogen atoms, one of the symbols R denotes a hydrogen atom and the other a hydrogen atom or an alkyl radical containing 1 to 4 carbon atoms ; (b) 10 to 50% of one or more monomers of general formula : see diagramm : EP0195714,P14,F3 in which R1 denotes a hydrogen atom or a methyl radical, R2 denotes an alkyl radical containing 1 to 4 carbon atoms, n is equal to 2 or 3 ; and optionally (c) up to 40% of any one of more monomers other than those of formulae (I) and (II) ; within an organic solvent and in the presence of a polymerization catalyst and/or of a photoinitiator.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

<http://v3.espacenet.com/textdoc?DB=EPODOC&IDX=EP0195714&F=0>

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

0 195 714**A1**

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 86400531.9

(51) Int. Cl.⁴: **C 08 F.220/24**
C 08 F 220/28

(22) Date de dépôt: 12.03.86

(30) Priorité: 20.03.85 FR 8504102

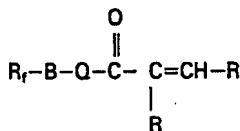
(43) Date de publication de la demande:
24.09.86 Bulletin 86/39(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE(71) Demandeur: ATOCHEM
4 & 8, Cours Michelet La Défense 10
F-92800 Puteaux(FR)(72) Inventeur: Dessaint, André
17 B, rue des Racques
Boulincourt 60600 Clermont(FR)(72) Inventeur: Lina, Marie-José "Les Jonquières"
6, rue Boyer
F-69160 Tassin la Demi-Lune(FR)(74) Mandataire: Leboulenger, Jean et al,
ATOCHEM Département Propriété Industrielle
F-92091 Paris la Défense 10 Cédex 42(FR)

(64) Copolymères fluorés et leur application au traitement hydrophobe et oléophobe de substrats divers.

(57) L'invention a pour objet des copolymères fluorés et leur application au traitement hydrophobe et oléophobe de substrats divers.

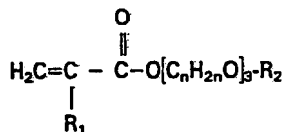
Ces copolymères comprennent en poids:

(a) 30 à 70 % d'un ou plusieurs monomères polyfluorés de formule:



dans laquelle R₁ est un radical perfluoré, Q est un atome d'oxygène ou de soufre, B est un enchaînement bivalent lié à Q par un carbone, l'un des symboles R est un atome d'hydrogène et l'autre un atome d'hydrogène ou un radical alkyle;

(b) 10 à 50 % d'un ou plusieurs monomères de formule:



dans laquelle R₁ est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, R₂ est un radical alkyle, n est égal à 2 ou 3; et éventuellement

(c) jusqu'à 40 % d'un autre monomère quelconque.

Ces copolymères sont particulièrement bien adaptés à l'hydrofugation et à l'oléofugation du cuir.

EP 0 195 714 A1

COPOLYMERES FLUORES ET LEUR APPLICATION AU TRAITEMENT
HYDROPHOBE ET OLEOPHOBE DE SUBSTRATS DIVERS

La présente invention a pour objet de nouveaux copolymères fluorés et leur utilisation pour le traitement hydrophobe et oléophobe de substrats divers tels que papier, textiles, bois, non-tissés, métaux, béton, matières plastiques et, plus particulièrement, cuirs.

Comme produits plus spécialement adaptés aux cuirs, il a été proposé des complexes de chrome d'acides carboxyliques fluorés (brevets US 2 934 450 - 3 651 105 - 3 907 576 et 3 574 518). Bien que conférant effectivement de bonnes propriétés, ces complexes présentent l'inconvénient d'être fortement colorés en vert et de communiquer cette couleur aux substrats sur lesquels ils sont appliqués, limitant ainsi leur emploi.

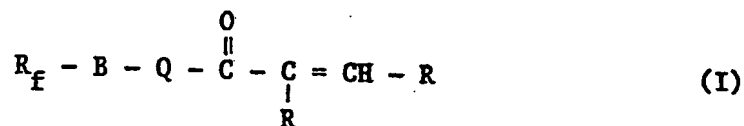
Ont aussi été proposés des polymères ou copolymères d'acrylates fluorés (brevet US 3 524 760) et des carbamates ou dicarbamates d'alcools fluorocarbonés (brevet US 3 657 320). Cependant, ces produits qui nécessitent l'emploi d'un solvant organique, très souvent halogéné, doivent être mis en oeuvre en observant certaines précautions pour ne pas nuire à l'environnement.

Sont également connus des acides carboxyliques fluorés (brevet US 3 382 097) et des acides polyfluoroalkylthio-dicarboxyliques (brevet US 3 471 518). Toutefois, les propriétés d'hydrophobie et/ou d'oléophobie conférées aux cuirs par ces produits restent faibles.

Il a maintenant été trouvé, dans les services de la demanderesse, de nouveaux produits fluorés qui, appliqués sur cuirs, leur confèrent d'excellentes propriétés hydrophobes et oléophobes sans en affecter le coloris, l'aspect, le toucher et la main. Ces produits sont en outre d'un emploi très facile et ne présentent aucun risque pour l'environnement.

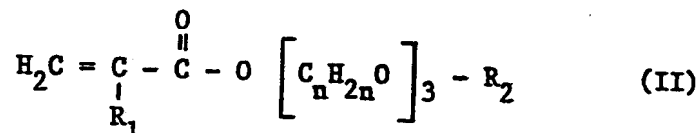
Les produits selon l'invention sont des copolymères qui comprennent en poids :

(a) 30 à 70 % d'un ou plusieurs monomères polyfluorés de formule générale :



dans laquelle R_f représente un radical perfluoré à chaîne droite ou ramifiée, contenant 2 à 20 atomes de carbone, de préférence 4 à 16 atomes de carbone, Q représente un atome d'oxygène ou de soufre, B représente un enchaînement bivalent lié à Q par un carbone et pouvant comporter un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre et/ou d'azote, l'un des symboles R représente un atome d'hydrogène et l'autre un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone ;

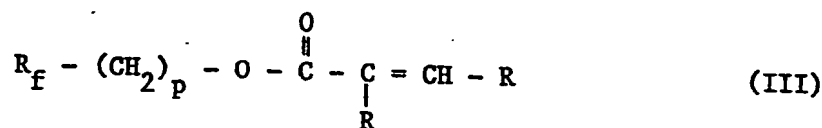
(b) 10 à 50 % d'un ou plusieurs monomères de formule générale :



dans laquelle R_1 représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, R_2 représente un radical alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone, n est égal à 2 ou 3 ; et éventuellement

(c) jusqu'à 40 % d'un ou plusieurs monomères quelconques autres que ceux de formules (I) et (II).

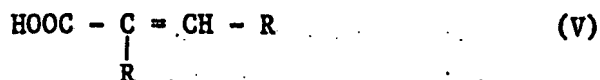
Comme monomères polyfluorés de formule (I), on préfère ceux répondant à la formule :



dans laquelle R_f et R ont les mêmes significations que ci-dessus, p représente un nombre entier allant de 1 à 20, de préférence égal à 2 ou 4. Ces monomères peuvent être préparés suivant des procédés connus, par exemple par estérification des alcools correspondants de formule :

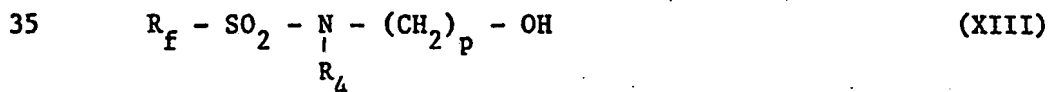
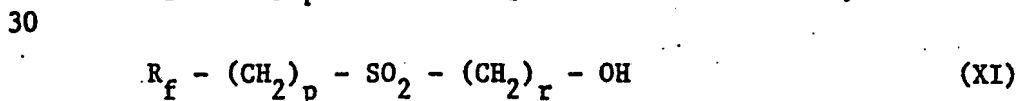
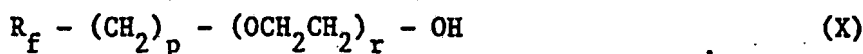
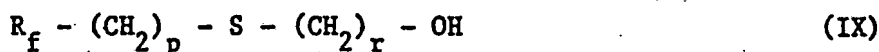
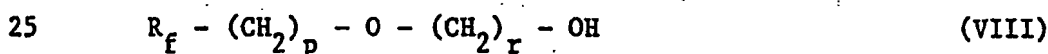
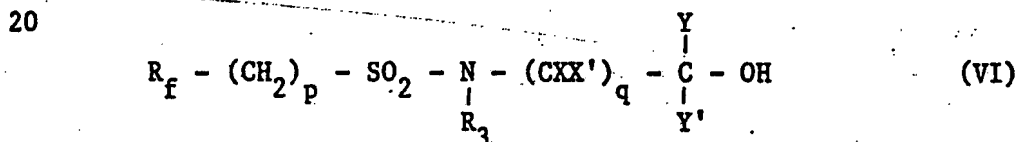


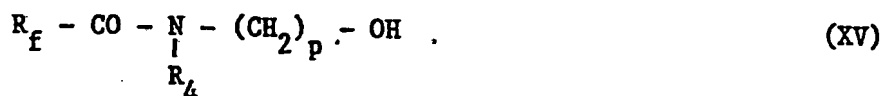
au moyen d'un acide alcène-monocarboxylique de formule :



tel que, par exemple, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et l'acide crotonique, en présence de catalyseurs acides comme l'acide sulfurique ou l'acide p-toluènesulfonique. Au lieu des acides alcène-monocarboxyliques de formule (V), on peut également utiliser leurs esters, anhydrides ou halogénures. Pour des raisons économiques et pratiques, il s'est avéré particulièrement intéressant d'utiliser un mélange de monomères de formule (III) présentant des radicaux R_f différents.

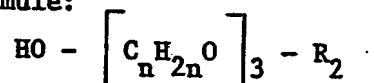
Comme autres exemples de monomères polyfluorés de formule (I), on peut citer les esters des acides de formule (V) avec les alcools et les thiols de formules :





dans lesquelles R_f et p ont les mêmes significations que ci-dessus, R_3 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant 1 à 10 atomes de carbone (de préférence méthyle), R_4 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone, q est un nombre entier allant de 1 à 4 (de préférence 1 ou 2), r est un nombre entier allant de 1 à 20 (de préférence 1 à 4), X , X' , Y et Y' sont identiques ou différents et représentent chacun un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone.

Comme exemples de monomères de formule (II), on peut citer plus particulièrement les acrylates et méthacrylates d'éthers méthyliques ou éthyliques du triéthylèneglycol ou du tripropylèneglycol. D'une façon générale, les monomères de formule (II) peuvent être obtenus de manière connue en soi par estérification des éthers-alcools correspondants de formule:



au moyen de l'acide acrylique ou méthacrylique ou d'un dérivé de cet acide.

Comme autres monomères (c) pouvant éventuellement être utilisés dans le cadre de la présente invention, on peut citer :

- les hydrocarbures oléfiniques inférieurs, halogénés ou non, tels que l'éthylène, le propylène, l'isobutène, le chloro-3 isobutène-1, le butadiène, l'isoprène, les chloro- et dichloro-butadiènes, les fluoro- et difluoro-butadiènes, le diméthyl-2,5 hexadiène-1,5, le diisobutylène ;

- les halogénures de vinyle, d'allyle ou de vinylidène tels que le chlorure de vinyle ou de vinylidène, le fluorure de vinyle ou de vinylidène, le bromure d'allyle, le chlorure de méthallyle ;

- le styrène et ses dérivés, tels que le vinyl-toluène, l' α -méthyl-styrène, l' α -cyanométhyl-styrène, le divinyl-benzène, le N-vinyl carbazole ;

- les esters vinyliques tels que l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, les esters vinyliques des acides connus sur le marché sous le nom de "Versatic acids", l'isobutyrate de vinyle, le
5 sénécioate de vinyle, le succinate de vinyle, l'isodécanoate de vinyle, le stéarate de vinyle, le carbonate de divinyle ;

- les esters d'allyle comme l'acétate d'allyle et l'heptanoate d'allyle ;

10

- les éthers alkyl-vinyliques ou alkyl-allyliques, halogénés ou non, tels que le cétyl vinyl éther, le dodécyl vinyl éther, l'isobutyl vinyl éther, l'éthyl vinyl éther, le chloro-2 éthyl vinyl éther, le tétra allyloxy éthane ;

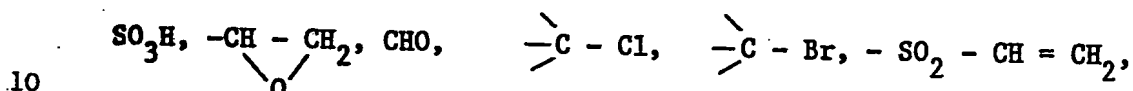
15

- les vinyl alkyl cétones comme la vinyl méthyl cétone ;

- les acides insaturés, tels que les acides acrylique, méthacrylique, α -chloro-acrylique, crotonique, maléique, fumarique, itaconique, citraconique et sénécioïque, leurs anhydrides et leurs
20 esters comme les acrylates et méthacrylates de vinyle, d'allyle, de méthyle, de butyle, d'isobutyle, d'hexyle, d'heptyle, d'éthyl-2 hexyle, de cyclohexyle, de lauryle, de stéaryle ou d'isocyanato-2 éthyle, le maléate de diméthyle, le crotonate d'éthyle, le maléate
25 acide de méthyle, l'itaconate acide de butyle, les diacrylates et diméthacrylates de glycol ou de polyalkylène glycol, comme le diméthacrylate d'éthylène glycol ou de triéthylène glycol, les acrylates et méthacrylates de dichloro-phosphato alkyle comme le méthacrylate de dichloro-phosphato éthyle, ainsi que le phosphate
30 acide de bis (méthacryloyloxy éthyle) et le méthacryloyloxypropyl-triméthoxy-silane ;

- l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, le chloro-2 acrylonitrile, l'acrylate ou méthacrylate de cyano-2 éthyle, le méthylène
35 glutaronitrile, le cyanure de vinylidène, les cyanoacrylates d'alkyle comme le cyanoacrylate d'isopropyle, la trisacryloyl hexahydro-s-triazine, le vinyl trichlorosilane, le vinyl triméthoxysilane, le vinyl triéthoxysilane, la N-vinyl-pyrrolidone-2.

Peuvent également être utilisés comme monomères éventuels (c), des composés possédant au moins une liaison éthylénique et au moins un groupe réactif, c'est-à-dire un groupe capable de réagir avec un autre monomère, un autre composé, ou le substrat lui-même pour établir une réticulation. Ces groupes réactifs sont bien connus et peuvent être des groupes polaires ou des groupes fonctionnels comme les groupes OH, NH₂, NH-alkyl, COOMe (Me = métal alcalin ou alcalino-terreux),



15 -NH-CO-CH=CH_2 . Comme monomères de ce type on peut citer les acrylates et méthacrylates hydroxyalkyliques comme le monoacrylate d'éthylène glycol, le monométhacrylate de propylène glycol, les acrylates et méthacrylates de polyalkylène glycols, l'alcool allylique, l'allyl glycolate, l'isobutènediol, l'allyloxy éthanol, l'o. allyl phénol, le divinyl carbinol, le glycérol α -allyléther, l'acrylamide, le méthacrylamide, les maléamide et maléimide, le N-(cyano-éthyl)-acrylamide, le N-isopropyl-acrylamide, le diacéto-
ne-acrylamide, les N-(hydroxy-méthyl) acrylamide et méthacrylamide, 20 les N-(alcoxyméthyl) acrylamides et méthacrylamides, le glyoxal bis-acrylamide, l'acrylate ou méthacrylate de sodium, les acides vinyl-sulfonique et styrène-p-sulfonique et leurs sels alcalins, l'amino-3 crotononitrile, la monoallyl amine, les vinyl-pyridines, l'acrylate ou méthacrylate de glycidyle, l'allyl glycidyl éther, l'acroléine, 25 le méthacrylate de N,N-diméthylaminoéthyle ou de N-tertiobutylaminoéthyle.

Parmi les comonomères (c) précitées, on préfère les suivants : acétate de vinyle, acide acrylique ou méthacrylique, anhydride maléique, acrylate ou méthacrylate d'alkyle, diacrylate ou diméthacrylate d'éthylèneglycol ou de triéthylèneglycol, N-vinyl-pyrrolidone-2, monoacrylate ou méthacrylate d'éthylèneglycol ou de propylèneglycol, acrylamide, méthacrylamide, N-méthylol-acrylamide ou méthacrylamide, méthacrylate de N,N-diméthyl-aminoéthyle ou de N-tertiobutylaminoéthyle.

35 Les produits selon l'invention sont préparés de façon connue en soi par copolymérisation des monomères en solution dans un solvant

organique ou dans un mélange de solvants organiques tels que, par exemple, l'acétone, la méthyl éthyl cétone, la γ -butyrolactone, la méthyl cyclohexanone, la N-méthyl pyrrolidone-2, le méthanol, l'éthanol, l'alcool isopropylique, le butanol, l'éthylène glycol, le propylène glycol, le diacétone alcool, le phénylméthylcarbinol, l'isophorone, le tétrahydrofurane, le dioxane, l'acétate d'éthyle, l'acétate de glycol, l'éthylène ou polyéthylène glycol monométhyl ou monoalkyléther, le propylène ou polypropylène glycol monométhyl ou monoalkyl éther, le formamide, le diméthylformamide, l'acétonitrile, le toluène, le trifluorotoluène, le trichlorotrifluoroéthane. Préférentiellement on utilise des solvants miscibles à l'eau comme l'acétone, l'alcool éthylique ou isopropylique, les monoalkyl éthers de polyéthylène ou polypropylène glycol.

On opère en présence de catalyseurs de polymérisation appropriés comme, par exemple, le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de lauroyle, le peroxyde d'acétyle, le peroxyde de succinyle, l'azo-2,2' bis-isobutyronitrile, l'azo-2,2' bis-(diméthyl-2,4 méthoxy-4 valéronitrile), l'acide azo-4,4' bis-(cyano-4 pentanoïque), l'azodicarbonamide, le perpivalate de tert-butyle. La quantité de catalyseur à mettre en oeuvre peut varier entre 0,01 et 5 %, de préférence de 0,1 à 2 %, par rapport au poids total des monomères engagés.

On peut également opérer en utilisant une source de rayonnement U.V. en présence de photo-initiateurs tels que la benzophénone, la méthyl-2 anthraquinone ou la chloro-2 thioxanthone.

La température de réaction peut varier dans de larges limites, c'est-à-dire entre la température ambiante et le point d'ébullition du mélange réactionnel. Préférentiellement on opère entre 50 et 90°C.

Si on désire régler le poids moléculaire des copolymères, il est possible d'utiliser des agents de transfert de chaîne tels que les alkylmercaptans, comme le tertio-dodécylmercaptan, le n.dodécylmercaptan, le n.octylmercaptan, le tétrachlorure de carbone, le triphénylméthane. Les quantités à mettre en oeuvre qui sont fonction des valeurs que l'on veut obtenir pour le poids moléculaire, peuvent varier de 0,01 % à 3 % par rapport au poids total des monomères et préférentiellement entre 0,05 % et 0,5 %.

La solution de copolymère obtenue peut éventuellement être diluée avec le solvant de copolymérisation ou, sous réserve de miscibilité réciproque, avec un autre solvant, de l'eau ou un mélange d'un solvant et d'eau. Si on le désire, on peut également isoler le
5 copolymère par élimination du ou des solvants.

Comme substrats susceptibles d'être rendus oléophobes et hydrophobes avec les produits selon l'invention, on peut citer principalement les cuirs. On peut mentionner également d'autres matériaux très divers tels que, par exemple, les papiers, les articles tissés
10 ou non tissés à base de cellulose ou de cellulose régénérée, de fibres naturelles, artificielles ou synthétiques comme le coton, l'acétate de cellulose, la laine, la soie, les fibres de polyamide, polyester, polyoléfine, polyuréthane ou polyacrylonitrile, les matières plastiques, le verre, le bois, les métaux, la porcelaine,
15 la maçonnerie, les surfaces peintes. Les produits selon l'invention peuvent aussi être incorporés dans des formulations cosmétiques, par exemple dans des laques pour cheveux.

Dans le cas des cuirs, les solutions de copolymères selon l'invention sont appliquées principalement en milieu alcoolique, hydroalcoolique ou aqueux, suivant des techniques bien connues, par
20 exemple, par pulvérisation, par traitement en plein bain dans un foulon ou une coudreuse, ou encore par enduction à la brosse.

Les supports traités avec les copolymères selon l'invention présentent de bonnes propriétés oléophobes et hydrophobes après un simple séchage à température ambiante ou à une température plus
25 élevée qui varie avec le type de support, mais peut aller jusqu'à 250°C. Les cuirs sont préférentiellement séchés à la température ambiante ou à une température modérée allant jusqu'à environ 60°C.

Pour obtenir un effet particulier ou une meilleure fixation, il peut être parfois avantageux sur certains supports d'associer les
30 copolymères selon l'invention à certains adjuvants, polymères, produits thermocondensables et catalyseurs.

La quantité de copolymère à mettre en oeuvre varie avec la nature du support à traiter et avec la teneur en fluor du copoly-
35 mère. Sur cuir, cette quantité est généralement comprise entre 0,2 et 5 g par m², de préférence entre 0,5 et 2,5 g/m². Ainsi traités, tous les types de cuirs, tannés avec des sels de chrome ou des

tannins végétaux, présentent de bonnes propriétés hydrophobes et oléophobes.

Pour évaluer les performances des substrats traités selon l'invention, la demanderesse a utilisé les tests suivants :

5 Test de résistance à l'eau (R E)

Le test consiste à mesurer le temps de pénétration d'une goutte d'eau déposée sur le substrat. Si le temps de pénétration excède deux heures, cette résistance est jugée excellente.

10 Test de résistance à l'huile (R H)

Le test consiste à mesurer le temps de pénétration d'une goutte d'huile de vaseline déposée sur le substrat. Si le temps de pénétration excède deux heures, cette résistance est jugée excellente.

15 Test d'hydrophobie (H)

Sur certains supports, l'effet hydrophobe a été mesuré à l'aide de solutions-test numérotées de 1 à 10 et constituées par des mélanges eau/isopropanol dans les proportions pondérales suivantes :

	Solution-test	Eau	Isopropanol
20	1	90	10
	2	80	20
	3	70	30
	4	60	40
	5	50	50
25	6	40	60
	7	30	70
	8	20	80
	9	10	90
	10	0	100
30			

Le test consiste à déposer sur les substrats traités des gouttes de ces mélanges, puis à observer l'effet produit. On cote en donnant pour valeur, le numéro correspondant à la solution qui
5 contient le plus fort pourcentage d'isopropanol et qui n'a pas pénétré ou mouillé le substrat après 30 secondes de contact.

Le pouvoir répulsif des supports traités, vis-à-vis des huiles (OR) et de l'eau (ST) a été mesuré suivant les normes AATCC 118-1975 (Oil Repellency : hydrocarbon resistance test) et AATCC 22-1975
10 (Water repellency : Spray-test). Sur cuir, le pouvoir répulsif vis-à-vis de l'eau (spray-test) a été déterminé de la façon suivante : Après que la totalité de l'eau ait coulé sur la surface du cuir, on pose ce dernier à plat et on le recouvre d'une feuille de papier buvard ; on exerce alors sur l'ensemble une pression en faisant
15 effectuer un aller et retour à un rouleau métallique d'un poids de 2 kg. On cote ensuite en fonction des taches formées par l'eau qui mouille le cuir et suivant les valeurs indiquées dans le tableau d'évaluation de la norme AATCC 22-1975.

20 Pour évaluer les performances de papiers traités selon l'invention, la demanderesse a également utilisé les test suivants :

Test à l'essence de térébenthine

Ce test est décrit dans Tappi, norme T 454, ts 66 (1966). Sur
25 le papier à tester, lui-même placé sur un bristol blanc, on dépose 5 g de sable de Fontainebleau lavé aux acides, puis on verse sur le sable 1,1 ml d'essence de térébenthine anhydre et colorée par 0,5 g par litre de Rouge Organol B S. Quand l'essence est finie de verser, on déclenche un chronomètre et déplace le papier toutes les 30
30 secondes sur le bristol. On note le temps écoulé au moment où le bristol se tache. Au-delà de 30 minutes, on peut admettre que le test n'est plus significatif et que le substrat testé présente d'excellentes performances. L'essai est effectué sur 7 échantillons du même papier. On note les valeurs trouvées de la plus petite à la
35 plus grande et on considère que la quatrième valeur est la valeur moyenne.

Test d'ingraissabilité ou "Kit value"

Ce test décrit dans Tappi, vol. 50, n° 10, pages 152 A et 153 A, norme RC 338 et UM 511, permet de mesurer l'ingraissabilité des substrats par des mélanges d'huile de ricin, de toluène et d'heptane en proportions variables.

	! Nombre Kit !	! Volume d'huile !	! Volume de !	! Volume d'heptane !
10	! (Kit value) !	! de ricin !	! toluène !	!
	!	!	!	!
	!	!	!	!
	! 1 !	! 200 !	! 0 !	! 0 !
	! 2 !	! 180 !	! 10 !	! 10 !
15	! 3 !	! 160 !	! 20 !	! 20 !
	! 4 !	! 140 !	! 30 !	! 30 !
	! 5 !	! 120 !	! 40 !	! 40 !
	! 6 !	! 100 !	! 50 !	! 50 !
	! 7 !	! 80 !	! 60 !	! 60 !
20	! 8 !	! 60 !	! 70 !	! 70 !
	! 9 !	! 40 !	! 80 !	! 80 !
	! 10 !	! 20 !	! 90 !	! 90 !
	! 11 !	! 0 !	! 100 !	! 100 !
	! 12 !	! 0 !	! 90 !	! 110 !
25	!	!	!	!

Le test consiste à déposer doucement sur le papier traité des gouttes de ces mélanges. On laisse les gouttes sur le papier durant 15 secondes, puis on observe soigneusement l'aspect des papiers ou cartons et on note le mouillage ou la pénétration mis en évidence par un brunissement de la surface. Le nombre correspondant au mélange contenant le pourcentage le plus élevé d'heptane, qui ne pénètre pas ou ne mouille pas le papier, est la "kit value" du papier et est considéré comme étant le taux d'oléophobie du papier traité. Plus la "kit value" est élevée, meilleure est l'oléophobie du papier.

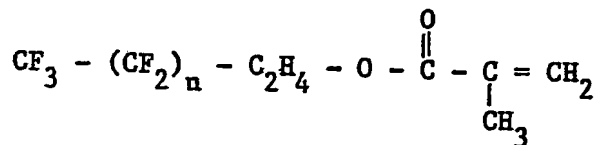
Les exemples suivants dans lesquels les parties et les pourcentages s'entendent en poids, sauf mention contraire, illustrent l'invention sans la limiter.

5

EXEMPLE I

Dans un réacteur d'une capacité de 250 parties en volume, muni d'un agitateur, d'un réfrigérant à reflux, d'un thermomètre, d'une arrivée d'azote et d'un dispositif de chauffage, on charge 60 parties d'alcool isopropylique, 25 parties de méthacrylate de l'éther méthylique du triéthylèneglycol et 25 parties d'un mélange de monomères polyfluorés de formule :

15



où n est égal à 5, 7, 9, 11, 13 et 15 dans les rapports en poids moyens et respectifs de 1:56:22:9:3:3. On chasse l'air du réacteur par un courant d'azote pendant 15 minutes et porte la température à 80°C. On ajoute alors 0,5 parties d'acide azo-4, 4' bis-(cyano-4 pentanoïque) et on maintient à 80°C pendant 4 heures en ajoutant chaque heure, 0,1 partie de perpivalate de t-butyle. On dilue ensuite avec 25 parties d'eau et 25 parties d'isopropanol avant de refroidir à température ambiante. On obtient ainsi une solution (S 1) d'un copolymère selon l'invention. Cette solution contient 30,5 % de matières non volatiles et son taux de fluor est de 9,4 %.

2 grammes de cette solution sont diluées jusqu'à 100 à l'aide d'un mélange 50/50 d'eau et d'isopropanol. Cette nouvelle solution (S 1d) est appliquée par pulvérisation sur un cuir vachette pleine fleur tannée au chrome, à raison de 200 g/m² et on laisse sécher pendant quatre heures à température ambiante avant de procéder à l'examen des performances obtenues. Comparativement à un cuir non traité, les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau suivant :

	!	Vachette pleine fleur tannée au chrome	!
	! Caractéristiques !	Traitée	! Non traitée !
5	!	!	!
	! Résistance à	!	!
	! l'eau (RE)	! supérieure à 2 heures !	! 25 secondes !
	!	!	!
	! Résistance à	!	!
10	! l'huile (RH)	! supérieure à 2 heures !	! 105 secondes !
	!	!	!
	! Pouvoir répulsif !	!	!
	! vis-à-vis de	! 3 !	! 0 !
	! l'huile (OR)	!	!
15	! AATCC 118-1975	!	!
	! Pouvoir répulsif !	!	!
	! vis-à-vis de	! 100 !	! 0 !
	! l'eau (ST) Spray-	!	!
	! test AATCC 22-1975 !	!	!

20

EXEMPLE 2

Dans un appareillage identique à celui de l'exemple 1, on charge 60 parties d'alcool isopropylique, 16,25 parties de méthacrylate de l'éther méthylique du triéthylèneglycol, 1,25 partie d'acide acrylique et 32,5 parties du même mélange de monomères polyfluorés qu'à l'exemple 1. On chasse l'air du réacteur par un courant d'azote pendant 15 minutes et porte la température à 80°C. On ajoute alors 0,5 parties d'acide azo-4, 4'bis-(cyano-4 pentanoïque) et maintient à 80°C pendant 4 heures, en ajoutant chaque heure 0,1 partie de perpivalate de t-butyle. On dilue ensuite avec une solution composée de 25 parties d'eau, 25 parties d'alcool isopropylique et 0,8 parties d'hydroxyde de potassium, avant de refroidir à température ambiante. On obtient ainsi une solution (S 2) d'un copolymère selon l'invention. Cette solution qui contient 30,6 de matières non volatiles et dont le taux de fluor est de 12,1 %, est appliquée sur un papier non collé dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Composition fibreuse :

60 % de pâte KRAFT blanchie à base de feuillus

40 % de pâte KRAFT blanchie à base de résineux

5

- Raffinage à l'hydrafineur 00 jusqu'à 35° SR

- Adjuvants introduits :

. talc : 15 %

10

. agent de rétention (RETAMINOL E de la Société BAYER) : 3 %

- Poids du papier : 70 à 71 g/m²

- Humidité du papier : 4 à 5 %.

15

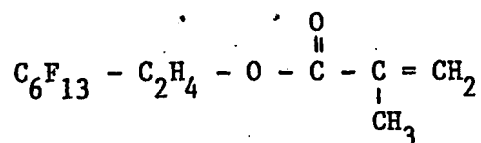
A cet effet on prépare un bain pour size-press contenant 0,85 g de fluor par litre, en diluant 7 g de solution S2 avec 993 g d'eau. Une feuille de papier non collé est traitée en size-press dans ce bain avec un taux d'enlèvement de 85 %. Après séchage pendant 90

20 secondes à 110°C, on obtient un papier présentant de bonnes propriétés hydrophobes et oléophobes, comme le montrent, comparativement à une feuille de papier non traitée, les résultats figurant dans le tableau suivant.

25	!	Caractéristiques	!	papier traité	!	papier non traité	!
	!		!		!		!
	!	Oléophobie	!		!		!
	!	(Kit-value)	!	7	!	0	!
	!		!		!		!
	!	Test à l'essence	!	supérieur à	!	inférieur à	!
30	!	de térébenthine	!	30 minutes	!	30 secondes	!
	!		!		!		!
	!	Résistance à	!	supérieur à	!	inférieur à	!
	!	l'huile (RH)	!	2 heures	!	60 secondes	!
	!		!		!		!

35 EXEMPLE 3

On opère comme à l'exemple 1, mais en remplaçant le mélange de monomères polyfluorés par la même quantité (25 parties) du monomère de formule :



La solution (S3) ainsi obtenue contient 30,8 % de matières non
5 volatiles et son taux de fluor est de 8,8 %.

EXEMPLE 4

On opère comme à l'exemple 1, mais en utilisant comme monomères
16,25 parties de méthacrylate de l'éther méthylrique du triéthylène-
glycol, 1,25 partie de méthacrylate de sulfo-2 éthyle et 32,5 par-
10 ties du même mélange de monomères polyfluorés qu'à l'exemple 1.

La solution (S4) ainsi obtenue contient 30,9 % de matières non
volatiles et son taux de fluor est de 12,4 %.

EXEMPLE 5

On opère comme à l'exemple 2, mais en utilisant comme monomères
15 23,75 parties de méthacrylate de l'éther méthylrique du tripropylène-
glycol, 1,25 parties d'acide acrylique et 25 parties du même mélange
de monomères polyfluorés qu'à l'exemple 1.

La solution (S5) ainsi obtenue contient 30,8 % de matières non
volatiles et son taux de fluor est de 9,5 %.

EXEMPLE 6

On opère comme à l'exemple 1, mais en utilisant comme monomères
25 parties de méthacrylate de l'éther éthylrique du triéthylèneglycol
et 25 parties du même mélange de monomères polyfluorés qu'à l'exem-
ple 1.

25 La solution (S6) ainsi obtenue contient 30,9 % de matières non
volatiles et son taux de fluor est de 9,5 %.

EXEMPLE 7

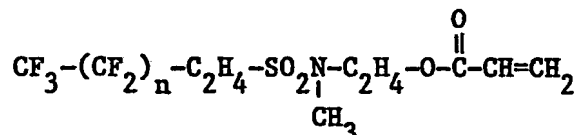
On opère comme à l'exemple 1, mais en utilisant comme monomères
20 parties de méthacrylate de l'éther méthylrique du triéthylènegly-
30 col, 5 parties de méthacrylate d'isocyanato-2 éthyle et 25 parties
du même mélange de monomères polyfluorés qu'à l'exemple 1.

La solution (S7) ainsi obtenue contient 30,8 % de matières non

volatiles et son taux de fluor est de 9,5 %.

EXEMPLE 8

On opère comme à l'exemple 1, mais en remplaçant le mélange de monomères polyfluorés par la même quantité (25 parties) d'un mélange de monomères polyfluorés de formule :



où n est égal à 3, 5, 7, 9, 11, 13 et 15 dans les rapports en poids moyens et respectifs de 1 : 50 : 31 : 10 : 3 : 1 : 1.

La solution (S8) ainsi obtenue contient 31,3 % de matières non volatiles et son taux de fluor est de 7,2 %.

EXEMPLE 9

On opère comme à l'exemple 1, mais en utilisant comme monomères 20 parties de méthacrylate de l'éther méthylrique du triéthylèneglycol, 5 parties d'acétate de vinyle et 25 parties du même mélange de monomères polyfluorés qu'à l'exemple 1.

La solution (S9) ainsi obtenue contient 30,5 % de matières non volatiles et son taux de fluor est de 9,4 %.

EXEMPLE 10

On répète l'exemple 1, mais en utilisant moins (22,5 parties) de méthacrylate d'éther méthylrique du triéthylèneglycol et plus (27,5 parties) de monomères polyfluorés.

La solution (S10) ainsi obtenue contient 30,8 % de matières non volatiles et son taux de fluor est de 10,5 %.

EXEMPLE 11

On opère comme à l'exemple 2, mais en utilisant comme monomères 20 parties de méthacrylate d'éther méthylrique du triéthylèneglycol, 5 parties de méthacrylate de N-tertiobutylaminoéthyle et 25 parties du même mélange de monomères polyfluorés qu'à l'exemple 1.

La solution (S11) ainsi obtenue contient 30,7 % de matières non volatiles et son taux de fluor est de 9,3 %.

EXEMPLE 12

On opère comme à l'exemple 2, mais en remplaçant l'acide acrylique par la même quantité (1,25 partie) de méthacrylate de N,N-diméthylaminoéthyle et l'hydroxyde de potassium par 1 partie d'acide acétique.

La solution ainsi obtenue (S12) contient 30,6 % de matières non volatiles et son taux de fluor est de 12,3 %.

EXEMPLE 13

On dilue les solutions S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9 et S10 avec un mélange 50/50 d'eau et d'isopropanol de façon à obtenir des solutions S3d, S4d, S5d, S6d, S7d, S8d, S9d et S10d contenant chacune 0,19 % de fluor, puis on applique ces solutions diluées sur le même cuir et dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 1.

Le tableau de la page 19 dans lequel le signe "++" signifie "supérieur à deux heures" rassemble les résultats obtenus, comparativement à un cuir non traité.

! Solution de !	!	!	!	!
! traitement !	!	RE !	RH !	! ST !
! !	!	!	!	!
! Néant (cuir !	!	!	!	!
! non traité) !	25 secondes !	105 secondes !	!	0 !
! !	!	!	!	!
! S3d !	!	++ !	++ !	! 100 !
! !	!	!	!	!
! S4d !	!	++ !	++ !	! 100 !
! !	!	!	!	!
! S5d !	!	++ !	++ !	! 90 !
! !	!	!	!	!
! S6d !	!	++ !	++ !	! 90 !
! !	!	!	!	!
! S7d !	!	++ !	++ !	! 100 !
! !	!	!	!	!
! S8d !	!	90 minutes !	++ !	! 100 !
! !	!	!	!	!
! S9d !	!	++ !	++ !	! 100 !
! !	!	!	!	!
! S10d !	!	++ !	++ !	! 100 !
! !	!	!	!	!

25 EXEMPLE 14

En diluant 5,7 g de la solution S12 de l'exemple 12 avec 994,3 g d'eau, on prépare un bain pour size-press contenant 0,7 g de fluor par litre, avec lequel on traite une feuille de papier non collé de mêmes caractéristiques et dans les mêmes conditions qu'à l'exemple

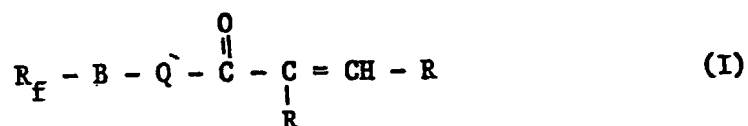
30 2. On obtient les résultats suivants :

	papier traité	papier non traité
Oléophobie (Kit-value)	8	0
Test à l'essence de térébenthine	supérieur à 30 minutes	inférieur à 30 secondes
Résistance à l'eau (RE)	supérieur à 2 heures	inférieur à 15 secondes
Résistance à l'huile (RH)	supérieur à 2 heures	inférieur à 1 minute
Hydrophobie (H)	9	0

REVENDICATIONS

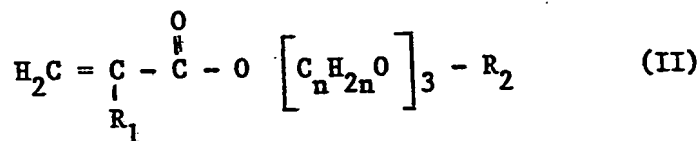
1. Copolymères fluorés, caractérisés en ce qu'ils comprennent en poids :

5 (a) 30 à 70 % d'un ou plusieurs monomères polyfluorés de formule générale :



10 dans laquelle R_f représente un radical perfluoré à chaîne droite ou ramifiée, contenant 2 à 20 atomes de carbone, Q représente un atome d'oxygène ou de soufre, B représente un enchaînement bivalent lié à Q par un carbone et pouvant comporter un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre et/ou d'azote, l'un des symboles R représente
15 un atome d'hydrogène et l'autre un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone ;

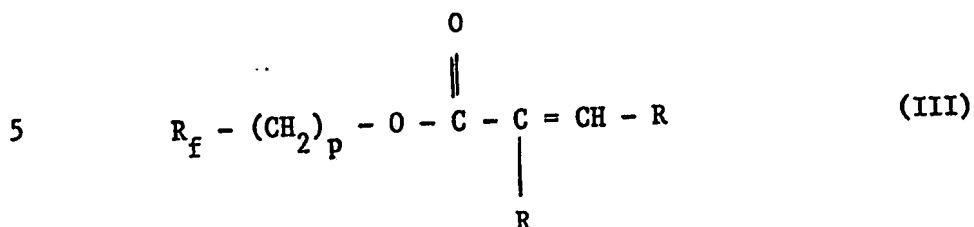
(b) 10 à 50 % d'un ou plusieurs monomères de formule générale :



20 dans laquelle R_1 représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, R_2 représente un radical alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone, n est égal à 2 ou 3 ; et éventuellement

(c) jusqu'à 40 % d'un ou plusieurs monomères quelconques autres que ceux de formules (I) et (II).

2. Copolymères selon la revendication 1, dans lesquels le ou les monomère(s) polyfluoré(s) répond(ent) à la formule :



dans laquelle R_f et R ont les mêmes significations que dans la revendication 1 et p représente un nombre entier allant de 1 à 20, de préférence égal à 2 ou 4.

10 3. Copolymères selon la revendication 2, obtenus à partir d'un mélange de monomères de formule (III) présentant des radicaux R_f différents.

4. Copolymères selon l'une des revendications 1 à 3, dans lesquels R_2 est un radical méthyle ou éthyle.

15 5. L'application des copolymères selon l'une des revendications 1 à 4 à l'oléofugation et à l'hydrofugation de substrats divers, en particulier des cuirs.

6. Les matériaux et articles traités au moyen d'un copolymère selon l'une des revendications 1 à 4.



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)
X	US-A-3 654 244 (A.G. PITTMAN) * Revendications 1-27 *	1-6	C 08 F 220/24 C 08 F 220/28
X	DE-A-2 358 647 (ASAHI GLASS) * Revendications 1-6; page 3, ligne 10 - page 4, ligne 9 *	1-6	
X	US-A-4 127 711 (A.L. LORE) * Revendications 1-13 *	1-6	
X	GB-A-1 123 829 (MINNESOTA MINING) * Revendications 1-16 *	1-6	
A	FR-A-2 277 840 (MINNESOTA MINING) * Revendications 1-14 *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4)
			C 08 F
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 05-06-1986	Examineur PERMENTIER W.A.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	